



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 42 20 411 C 2**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 08 L 27/12**  
C 08 K 3/00  
H 01 B 1/20

②① Aktenzeichen: P 42 20 411.9-43  
②② Anmeldetag: 19. 6. 92  
④③ Offenlegungstag: 23. 12. 93  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 28. 4. 94

**DE 42 20 411 C 2**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Ecol Wärmetechnik GmbH i.G., O-1020 Berlin, DE

⑦④ Vertreter:  
Pfenning, J., Dipl.-Ing., 10707 Berlin; Meinig, K.,  
Dipl.-Phys., 80336 München; Butenschön, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte; Bergmann, J.,  
Dipl.-Ing., Pat.- u. Rechtsanw., 10707 Berlin; Nöth, H.,  
Dipl.-Phys., 80336 München; Hengelhaupt, J.,  
Dipl.-Ing., 01097 Dresden; Kraus, H., Dipl.-Phys.,  
Pat.-Anwälte, 80336 München

⑦② Erfinder:  
Turyšev, Boris Ivanovič, St. Petersburg, RU;  
Medovnikov, Vladimir Fedorovič, St. Petersburg, RU

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
EP 03 61 059  
JP 2 1 02 250 A ref. in Abstr. Profile, 1990;

⑤④ Masse

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Masse, welche aus einem in organischen Lösungsmitteln löslichen fluorierten Copolymer mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen, elektrisch leitendem Füllstoff und gegebenenfalls Farbstoffpigmenten besteht.

Das Verhältnis der Bestandteile ist:

fluorhaltiges Copolymer 10-70 Masse-%

elektrisch leitender Füllstoff 30-90 Masse-%

(Farbstoffpigmente 5-30 Masse-%).

Die erfindungsgemäße Masse ist anwendbar beispielsweise zur Herstellung von chemisch und elektrochemisch beständigen Heizelementen, Raumheizungssystemen, Elektroden, leitfähigen Beschichtungen.

**DE 42 20 411 C 2**



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft polymere, elektrisch leitende Masse auf der Basis fluorhaltiger Polymere, die zur Herstellung von flexiblen, chemisch und elektromechanisch beständigen Heizelementen, von Elektroden verschiedener Bestimmung, darunter für den Einsatz in der Medizin, von leitfähigen Beschichtungen zum Schutz von elektromagnetischer Strahlung, Raumheizungssystemen und so weiter genutzt werden können.

Aus der US 4 747 966 ist eine Masse auf der Basis von Polyolefinen, zum Beispiel Polyäthylen bekannt. Das Material enthält Polyolefin (z. B. Polyäthylen), Metallpulver als Füllstoff und Diphosphonsäure.

Mängel dieser bekannten Masse sind eine schlechte Adhäsionsfähigkeit gegenüber metallischen und nichtmetallischen Oberflächen, auf die sie aufgetragen wird, Brüchigkeit und fehlende Biegsamkeit, begrenzter Arbeitstemperaturbereich (max. 100°C), geringe chemische und elektrochemische Beständigkeit in flüssigen Medien, eine schlechte Wärmeleitfähigkeit und schlechte Bearbeitungsfähigkeit beim Herstellungsprozeß von Erzeugnissen aus diesem Stoff, da Erzeugnisse aus ihm nur mittels Pressen gefertigt werden können.

Weiterhin ist aus der US 4 636 331 eine Masse auf der Basis eines fluorhaltigen nichtlöslichen Copolymers von Vinylidenfluorid, Trifluorkohlenstoff und Tetrafluorkohlenstoff bekannt. Die Masse enthält ebenfalls einen elektroleitenden Füllstoff vom Typ elektroleitender Kohlenstoff.

Diese Masse hat einen breiteren Arbeitstemperaturbereich (bis +150°C). Sie verfügt jedoch über eine geringere Adhäsionsfähigkeit gegenüber metallischen und nichtmetallischen Oberflächen, auf die sie aufgebracht wird, über eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit, Brüchigkeit und keine Biegsamkeit und in der Folge dieser Mängel über einen geringeren wirtschaftlichen Ausnutzungs- und Sicherheitsgrad der Erzeugnisse. Erzeugnisse aus dieser Masse können ebenfalls nur mittels Preßmethode gefertigt werden, was eine schlechte Bearbeitungsfähigkeit beim Anwendungsprozeß dieser Masse bedingt.

Bekannt ist weiterhin aus der US 4 503 097 eine Masse auf der Basis eines fluorhaltigen Copolymers mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen, das in organischen Lösungsmitteln löslich ist und als Farbbinder verwendet wird. Diese Masse weist die Bestandteile Copolymer, zusammenfügender Wirkstoff, Füllstoff (Pigment) auf.

Die genannte Masse wird zum Anstreichen von Baukonstruktionen auf Zement-, Beton-, Metall- oder ähnlicher Basis verwendet.

Sie verfügt über eine starke Adhäsionsfähigkeit gegenüber Oberflächen von Metall- und Isolationsträgern, über chemische Stabilität und eine gute Bearbeitungsfähigkeit bei der Ausführung von Beschichtungen.

Jedoch verfügt die gesamte Masse bei Vorhandensein einer günstigen Auswahl der obengenannten Eigenschaften nicht über eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit. Hierdurch ist es nicht möglich, diese Masse zur Herstellung von Elektroheizern, Elektrodensystemen und ähnlichem zu verwenden.

Die Anwendung von fluorhaltigen Copolymeren mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen als organische Binder in der Lack- und Farbenproduktion ist weiterhin in der JP 63-210156 und der SU 1302442 beschrieben. Als Farbstoff in ihnen treten Füllstoff-Pigmente auf.

Aus der EP 0 361 059 ist eine Polymermasse bekannt, die einerseits aus einem Tetrafluorethylen-Fluoralkylvinylether-Copolymerisat und andererseits aus Azythylenruß als elektrisch leitender Füllstoff besteht. Der Füllstoff gibt dem Copolymer elektrische und eine bestimmte Wärmeleitfähigkeit. Nachteilig an dieser Lösung ist die geringe Adhäsion. Die JO 2102-250-A beschreibt ein Tetrafluorethylen-Perfluoralkylether-Copolymerisat, welches mit Kohlenstoff-Fasern und Graphitwhiskern gemischt ist. Diese Lösung weist zwar eine gewisse Wärmeleitfähigkeit auf, besitzt jedoch ebenfalls nur eine schwache Adhäsion.

Zusammenfassen ist festzustellen, daß aus dem Stand der Technik einerseits Masse mit elektrisch leitenden Füllstoffen zur Anwendung in der Elektrotechnik, andererseits Massen mit fluorhaltigen löslichen Copolymeren mit einer hohen Adhäsion zur Verwendung als Anstrichstoff bekannt sind.

All diese bekannten Massen sind jedoch nicht geeignet zur effektiven Herstellung von flexiblen Heizelementen, Elektroden und leitfähigen Beschichtungen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Masse zu schaffen, welche über eine hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit verfügt und gleichzeitig eine erhöhte Adhäsionsfähigkeit gegenüber Metall- und Isolationsträgern besitzt, die chemische und elektrochemische Stabilität beibehält, einen erweiterten Arbeitstemperaturbereich mit einer erhöhten Wärmeleitfähigkeit besitzt und über gute Bearbeitungseigenschaften bei ihrer Verwendung zur Fertigung von Erzeugnissen aus dieser elektroleitenden Masse verfügt.

Diese Aufgabe wird durch die Kombination der Merkmale im kennzeichnenden Teil des Hauptanspruchs in Verbindung mit den Merkmalen des Oberbegriffs sowie den zweckmäßig ausgestalteten Merkmalen der Unteransprüche gelöst.

Die erfindungsgemäße Masse besteht hierbei aus einem fluorhaltigen Copolymer mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen, die in organischen Lösungsmitteln löslich ist, und einem elektrisch leitenden Füllstoff mit folgendem Verhältnis der Bestandteile:

fluorhaltiges Copolymer, löslich in organischem Lösungsmittel	10—70 Masse-%
elektrisch leitender Füllstoff	90—30 Masse-%

Für bestimmte Anwendungsfälle ist es darüber hinaus möglich, zusätzlich Farbstoffpigmente mit einem Anteil in Höhe von 5—30 Masse-% als Bestandteil der erfindungsgemäßen Masse einzusetzen.

Die Verwendung eines elektrisch leitenden Füllstoffes in der Masse auf der Basis eines in organischen Lösungsmitteln löslichen fluorhaltigen Copolymers mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen gestattet es, ein flexibles, gut bearbeitbares, chemisch und elektrochemisch stabiles Material zu erhalten, mit hohen elektrischen



und Wärmeleitwerten bei Beibehaltung einer hohen Adhäsionsfähigkeit gegenüber Metall- und Isolationsträgern.

Die dadurch erzielten Eigenschaften gestatten es, die vorgeschlagene Masse zum Beispiel als Widerstandselement mit einer spezifischen Wärmeabgabeleistung von 20 W/cm<sup>2</sup> zu verwenden.

Ein weiteres Beispiel ist die Anwendung als Elektrode eines elektrochemischen Elementes (z. B. im galvanischen Bad, Elektrolyseur-Dialysator und ähnliches) anstelle von Platin-Elektroden oder Elektroden aus Seltenen Erden.

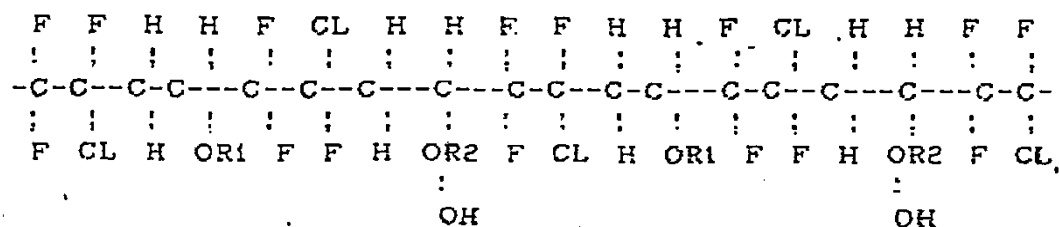
Die Realisierung eines hohen elektrischen Leitwertes und einer hohen Wärmeleitfähigkeit bei Erhaltung der Eigenschaften für eine hohe Adhäsionsfähigkeit der erfindungsgemäßen Masse und bei einer Konzentration des elektrisch leitenden Füllstoffes in den angegebenen Bereichen war nicht offensichtlich, sondern für den Fachmann überraschend und wurde im Ergebnis umfangreicher experimenteller Untersuchungen gefunden.

Im folgenden sollen die Bestandteile der erfindungsgemäßen Masse näher erläutert werden.

### 1. Copolymere

Verwendet werden fluorhaltige Copolymere mit reaktionsfähigen Funktionalgruppen. Diese stellen in organischen Lösungsmitteln lösliche Copolymere von Fluorolefinen und nichtfluorierter oder teilweise fluorierter Vinylmonomere mit reaktionsfähigen Gruppen dar (darunter auch oligomere mit einer Molekularmasse bis 5000). Einige Vertreter dieser Copolymergruppe werden weiter unten beschrieben.

1.1. Copolymere (synthetisch hergestellt unter Laborbedingungen) von Trifluorchloräthylen mit einfachem Vinyläther mit der allgemeinen Formel



wobei R1 = Et, Bu; R2 = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Hauptmerkmale:

Molekulargewicht:

durchschnittl. Molekularmasse

6000—150 000

nach der GPCH-Methode

12 000—300 000

Farbe

durchsichtig, hellgelb

spezifisches Gewicht

1,3—1,4 g/cm<sup>3</sup>

Fluorgehalt

20—30 Masse-%

Hydroxylzahl

30—100 mg KOH/g

Säurezahl

10—30 mg KOH/g

Aushärtungstemperatur

18°—28°C

Zerfallstemperatur

270°—280°C

Arbeitstemperaturbereich

—80°—+200°C

Lösungsparameter (berechnet)

8,5

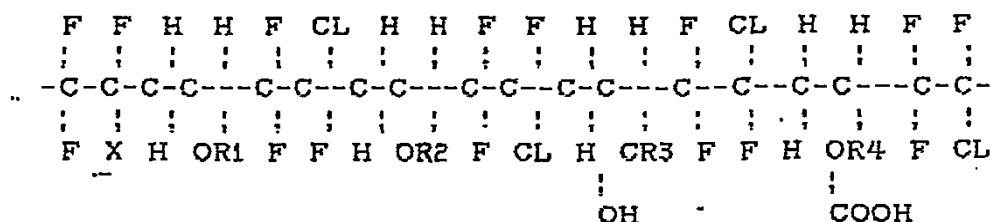
Wärmeleitfähigkeit

0,163 W/mK

spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 20°C

1 · 10<sup>-16</sup> Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

1.2 Alternierendes Copolymer von Fluorolefinen mit Alkylvinylther mit der allgemeinen Formel



wobei X = F, Cl; R<sub>1</sub> ÷ R<sub>4</sub> : Alkyl, Zyκλοalkyl, Alkylen u. ä.



## Haupteigenschaften:

	Fluorgehalt	25—30 Masse-%
	Hydroxylzahl	0—150 mg KOH/g
	Säurezahl	0—30 mg KOH/g
5	spezifisches Gewicht	1,4—1,5 g/cm <sup>3</sup>
	durchschnittl. Molekularmasse	2000—100 000
	nach der GPC-Methode	4000—200 000
	Aushärtungstemperatur	18°—70°C
10	Zerfallstemperatur	240°—250°C
	Arbeitstemperaturbereich	—80°C bis +180°C
	Wärmeleitkoeffizient	0,163 W/mK

## 2. Elektrisch leitende Füllstoffe

Als elektroleitenden Füllstoffe können Metallpulver verwendet werden (Kupfer, Nickel, Aluminium, Silber und ähnliches), leitende Salze der Metalle (Sulfide, Nitride, Karbide und ähnliches), zum Beispiel Kupfersulfat, Titanitrid, Titankarbid, Aluminiumnitrid, Molybdänkarbid u. a., kohlenstoffhaltige Füllstoffe (Ruß, Graphit, Pyrographit, Kolloidgraphit), leitende Metalloxide (Titanoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Indiumoxid und ähnliches), leitende Metall- und Nichtmetallfasern (z. B. Graphitfasern), organische leitende Füllstoffe (z. B. Polyazethylen), metallkeramische Füllstoffe (z. B. Titanitrid-Legierungen, Borbikarbonat).

Für die Herstellung der Masse entsprechend der vorliegenden Erfindung kann man verschiedene elektrisch leitende Füllstoffe verwenden, auch Kombinationen von elektrisch leitenden Füllstoffen mit nicht elektrisch leitenden Füllstoffen, die als Pigmente wirken (bei einer Konzentration letzterer von maximal 30 Masse-%).

## 3. Nicht elektrisch leitende Füllstoffe — Pigmente

Als elektrisch nicht leitender Füllstoff kann Chrom und/oder Phthalozyamin zum Einsatz gelangen.

An einem nachfolgenden Ausführungsbeispiel soll die Herstellung der erfindungsgemäßen Masse näher erläutert werden.

Das fluorhaltige Copolymer mit reaktionsfähigen Gruppen, zum Beispiel das Copolymer von Trifluoräthylen mit einfachem Vinyläther in einer Menge von zum Beispiel 100 g wird in einem organischen Lösungsmittel, zum Beispiel Toluol, gelöst. Im Glas stellt man eine Lösung mit einer Konzentration von 50 Vol.-% her. Als Lösungsmittel können aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone und/oder Ester dienen. Danach wird die Lösung zweifach verdünnt, und auf diese Weise erhält man eine 25 Vol.-%-Lösung des Copolymers im organischen Lösungsmittel. Nachfolgend nimmt man eine Einwaage eines leitfähigen Füllstoffes in Höhe von 42—900 g und verrührt sie in der Lösung unter ständigem Hinzufügen der Füllstoffeinwaage in das Glas mit der Copolymerlösung.

Die auf diese Weise hergestellte Lösung wird, falls erforderlich, verdünnt und die Viskosität auf 16—18 cP nach dem Viskosemeter VZ-4 gebracht.

Diese Lösung wird zum Beispiel durch Gießen auf eine Isolationsfläche oder glatte Metalloberfläche, zum Beispiel gespannte Kupferfolie aufgebracht.

Im Herstellungsprozeß der Masse auf Unterlagen wird auf letztere ein Begrenzungsrahmen, zum Beispiel in der Größe 80 × 90 mm aufgebracht, dann wird in das Rahmeninnere die Masselösung gegossen und nachfolgend im Luftstrom bis zur vollständigen Eindampfung des Lösungsmittels getrocknet. Von da an ist die Masse auf der Unterlage fertig zur Verwendung.

Als Beispiel, wenn die Unterlagen aus Glastextolit mit einer 35 microm dicken Kupferschicht oder aus einer 150 microm dicken glasfaserverstärkten Polymerfolie mit einer 35 microm dicken Kupferschicht und mit durch Fotolithographie und chemische Ätzung hergestellten Stromableitungen besteht, wird über diese und zwischen ihnen eine dichte Schicht der erfindungsgemäßen Masse auf die oben beschriebene Weise aufgebracht. So erhält man entweder eine Platte Glasplast mit Heizelement oder ein flexibles Heizelement mit verstärkter Polymerfolie als Träger der Leitschicht des Heizelementes oder einfach Elektrodenblöcke, zum Beispiel für galvanische Bäder.

Die Erfindung ist keinesfalls auf die dargestellten Anwendungs- und Ausführungsbeispiele beschränkt. Sie ist vielmehr überall dort anwendbar, wo der Komplex folgender physikalischer Eigenschaften gefordert wird: Hohe elektrische Leitfähigkeit in Verbindung mit hoher Wärmeleitfähigkeit, chemische und elektrochemische Beständigkeit, großes Intervall der Arbeitstemperaturen, technologische Anwendbarkeit in Erzeugnissen bei Beibehaltung der hohen Adhäsion gegenüber Metallen und Isolationsunterlagen.

## Patentansprüche

1. Masse, bestehend aus einem elektrisch leitenden Füllstoff und einem fluorhaltigen Copolymer, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Masse als fluorhaltiges Copolymer ein Fluorolefincopolymer mit Alkylvinylether oder Vinylether enthält, das Hydroxyl- oder Karboxylendfunktionalgruppen besitzt, wobei das Verhältnis der Bestandteile

fluorhaltiges Copolymer	10—70 Masse-%
elektrisch leitender Füllstoff	90—30 Masse-%



ist.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Bestandteile

fluorhaltiges Copolymer	10—70 Masse-%	
elektrisch leitender Füllstoff	30—90 Masse-%	5
Farbstoffpigmente	5—30 Masse-%	

ist.

3. Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Copolymer beispielsweise das Copolymer von Trifluorchloräthylen mit einfachem Vinyläther bzw. das Copolymer von Tetrafluoräthylen mit einfachem Alkylvinylether ist. 10

4. Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrisch leitender Füllstoff Pulver und/oder Fasern von Metallen und/oder Metallsalzen und/oder Metalloxiden und/oder kohlenstoffhaltigen Materialien und/oder organischen Materialien und/oder metallähnlichen Verbindung verwendet werden. 15

5. Masse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle beispielsweise Kupfer, Aluminium, Silber, Nickel; die Metallsalze Sulfide, Nitride, Karbide wie Kupfersulfat, Titannitrid, Titankarbid, Aluminiumnitrid, Molybdänkarbid; die Metalloxide beispielsweise Titanoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Indiumoxid; die kohlenstoffhaltigen Materialien beispielsweise Ruß, Graphit, Pyrographit, die Fasern beispielsweise Graphitfasern; die organischen Materialien beispielsweise Polyazethylen und die metallähnlichen Verbindungen Titannitrid-Legierungen bzw. Borbikarbonat sind. 20

6. Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrisch leitende Füllstoff eine Faser ist, die mit Nitriden oder Karbiden oder Sulfiden bzw. Metalloxiden überzogen ist.

7. Masse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbpigmente Chrom- und/oder Phtalozyaninpulver sind. 25

8. Masse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das fluorhaltige Copolymer in organischen Lösungsmitteln löslich ist.

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -